小野　孝*・吉浦春男: 苔類の糖について (1)
ムチゴケの糖

Megumu Ono* & Haruo Yoshiura: Study on the sugar of Hepaticae (1) On the sugar of *Bazzania pompeana*

苔類ではその油体 (oil body) の精油類に関する研究はこれまでにあるが，細胞内に含まれるその他の化学成分についての研究はきわめて乏しい。Lohmann, C. E. J. (1903) は苔類がカタツムリなどに対して防禦力を持つかどうかについて，その化学的成分の分析を行つたが，主として取扱つたのは精油類であつて，糖にはふれていない。

苔類は植物体が小さく，同一種が同じ場所に多量に生育することが少いので，これを同時にあるまとまつた量採集することがむずかしく，そのために植物体に含まれる物質を抽出研究することは比較的困難なことである。一方現在苔類の分類学あるいは生態学的研究は大いに進められているが，これとわれわれの生活との直接的関係が薄く，自然界でもあまりめだたない存在であることが，苔類のこの方面の研究が少い原因であると思われる。

筆者らは苔類の多くが，細胞内にでんぷん粒を持たないことから，その炭酸同化による生産物がどのような形で細胞内に貯蔵されているかに疑問を持つていたが，たまたま水蒸気蒸留による精油成分抽出の際，その水浸出液がフェーリング液を強く還元することから還元糖の存在を予想した。そうしてこの研究を始めたが，前述のとおり一時に多量の糖が得られないので，研究にはすべてペーパークロマトグラフ法を用いた。本報では *Bazzania pompeana* に含まれる糖の種類と，その量の多少および季節による変化を調査した結果を報告する。各種の苔の持つ糖の比較および生理的条件による含有糖の変化等については続報する予定である。

材料及び試料の抽出

Bazzania pompeana (ムチゴケ) は筆者らの地方では最も生育のよい，大型の，四季を通じて容易に入手できる苔の一つである。使用した材料は，大分県日田市周辺と同深耶馬渓産のもので，実験は 1955 年 4 月から 1957 年 7 月にわたつて実施した。試料の抽出は新鮮な材料から枯れた部分や付着した腐植物を除いて水洗したのち約 10 倍量の水を加えて 30 分間加熱沸騰させて行つた。得られた水浸出液はほぼ中性である。これに塩基性酢酸鉛水溶液を加え，生ずる黄緑色の沈澱を沪別する。硫化水素を通じて脱鉛した沪液をアンバライト IR-120 と IRA-410 に交互に数回通して完全に中性とする。約 70°C であめ状になるまで濃縮すると無色の甘味のあるものが得られる。収量は苔の乾燥量に対して 5〜7% あるいはそれ以上であつた。これをデシケーター中に保存し，適当に水にとかしてペーパークロマトグラフィーの試料とした。

---

* 大分県日田市立南部中学校　Nanbu Junior School, Hita, Ôita Pref.

試料のペーパークロマトグラフィーによる展開

展開には，東洋沪紙 No. 52 および No. 131 を使用し，展開溶剤はブタノール・氷酢酸・水 (4:1:4) とフェノール・水 (4:1) を用いた。幅 2 cm の沪紙端から 5 cm のところを原点として，上昇法と下降法を併用した。ブタノール溶剤では約 30 cm 溶剤を移動させても分離が十分でない場合には，第1回の展開後溶剤を乾かして，再び展開を行い明瞭なクロマトグラムを得るようにした。検出には Horrocks のベンチジン試薬と， Seliwanoff のレゾルシン試薬 (硫酸のかわりに塩酸使用，アルコール 90 cc・濃塩酸 10 cc・レゾルシン 0.5 g で 80°C に加熱) を顕色剤とした。

試料の展開結果

試料をブタノールおよびフェノール溶剤でそれぞれ展開した結果は Fig. 1 に示す。ブタノール溶剤で展開したものでは，レゾルシン試薬で顕色すると四つの紅色のスポットが現れるが，それらおよびそのスポットを生ずる物質をかりに上から P_1, P_2, P_3, P_4 と呼ぶことにする (Rf 値はそれぞれ 0.22, 0.14, 0.10 0.06 である)。試料によつては 2 回展開を実施した場合に P_4 の下 (Rf 0.04) と，ほとんど原点近くにうすくスポット P_5 と P_6 を認めた。また P_1 の下に重なつて濃い赤紫色のスポット (Rf 0.20) があるが，これを V と呼ぶ。V はブタノール溶剤では 2 回展開しても P_1 と分離しないので，後に述べるフェノール溶剤での展開その他を考慮して決めた。ベンチジン試薬で顕色すると，P_1, V に相当する部分が一つの大きな褐色のスポットとなるが，この下の V の部分は黒みがかつている。

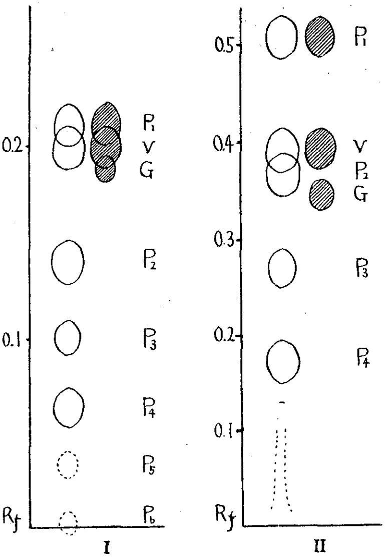

Fig. 1. Chromatogram of the sugar of *Bazzania pompeana*. I; run with butanol-acetic acid-water (4:1:4). II; run with phenol-water (4:1). The shadowed spots denote positive benzidine reaction, and the clear circles, positive resorcine reaction.

フェノール溶剤での展開結果は，レゾルシン試薬でやはり紅色の四つのスポットが現れた (Rf 値は上から 0.51, 0.36, 0.26, 0.18)。これらはブタノール展開の場合の P_1, P_2, P_3, P_4 に相当する。P_5, P_6 のスポットは P_4 の下にテイリングした部分があるが明瞭ではない。赤紫色のスポット V は P_2 の少し上 (Rf 0.38) に重なつてあらわれるが，ベンチジン試薬ではブタノール・酢酸の場合と同様に黒褐色となる。また P_2 より少し低いところ (Rf 0.35) にはうすい褐色のスポット G を認めた。

糖の種類についての検討

糖の種類の決定には，標準として関東化学製の各種の糖を使用し，試料中の糖と比較または混合展開を行つた。また必要に応じて大型沪紙を用いて大量を展開し，目的の糖を分離した。単離した糖は 2% 塩酸で水浴上に 1 時間の加水分解と，15% 塩酸・70°C・30 分間または 20% 酢酸・水浴上・4 時間のゆるやかな加水分解を試みてその結果を調べた。試料にパン酵母を加えると，V と P_4 は発酵しないで残るので，単離に利用した。

P_1 はレゾルシンおよびベンチジン試薬に陽性であることから，ケトースで還元性の糖であることがわかるが，標準の糖との比較ならびに混合展開の結果は全くフルクトースに一致した。G はベンチジン試薬に陽性であるが，P_1 と同様に処理して全くグルコースと一致する。ブタノール溶剤での展開ではグルコースはVと重なつて分離しにくいので，V が濃く大きいときはクロマトグラムにスポットGは見出しにくい。P_2 は比較展開によつてサッカロースと完全に一致したが，なお単離して加水分解を行い，展開してみて等量のフルクトースとグルコースを生じていることを確かめた。P_3 は単離して加水分解すると，フルクトースとグルコースがほぼ 1:2 の割合で生ずる。部分加水分解も試みたが，量が少いので明らかな結果は得られなかつた。P_4 を単離して加水分解するとフルクトースとグルコースを生じ，グルコースの量は P_3 の場合よりも割合が多かつた。また部分加水分解の結果は Fig. 2 に示すようにフルクトースと，ベンチジン試薬で陽性，レゾルシン試薬に陰性，ブタノール溶剤展開で Rf 0.08, フェノール溶剤展開で Rf 0.2 の明瞭なスポットとなる物質に分れた。そうしてこのスポットとフルクトースのスポットとの中間はテイリングが見られ，分解の度合によつてはグルコースの位置と他に1〜2ヵ所うすいスポットが認められた。P_3, P_4 の加水分解では特にガラクトースに注意したが全く見出されなかつた。

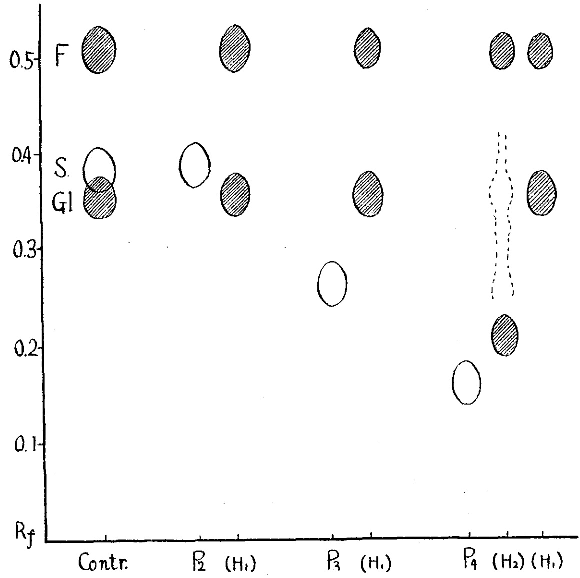

Fig. 2. Chromatogram of hydrolysis products of P_2, P_3 and P_4 (run with phenol-water). (H_1): completely hydrolysed with 2% HCl. (H_2): partially hydrolysed with 20% acetic acid. Controls: F, fructose; S, sucrose; Gl, glucose.

以上の結果から P_3, P_4 はフルクトースとグルコース分子よりなる少糖類であつて，P_4 の部分加水分解の場

合には分解の初めにフルクトース分子が分れ，あとにグルコースのみよりなる物質が残り，それが分解が進むとグルコースに分解すると考えられる。これらの少糖類および中間生成物が既知の糖であるかは，筆者らには現在不明である。なお P_5, P_6 は少量で，単離して検討することができなかつたが，試料全体の加水分解でもフルクトースとグルコース以外の糖を生じないから，おそらく P_4 よりグルコースの分子数の多い P_3, P_4 と同系列にはいる少糖類であろうと考えられる。V は前述のようにパン酵母では発酵しない。単離してブタノールおよびフェノール溶剤で展開したが標準のソルボースとほとんど同じ Rf 値を示した。しかし植物体内にソルボースが存在することには幾分疑問があるので，ここでは決定を保留し，今後多量の試料を得て詳細な検討を加えたいと思う。

クロマトグラムより見た各糖の量の多少とその変化

材料を 1955〜1956 年の間に，各季節にわたり 10 数回採集して試料を抽出し，クロマトグラムを比較して季節の変化にともなう各糖の量とその変化の有無について調べた。その結果 P_2 と P_4 はどの試料にも明瞭に現れた。P_1 と G とはブタノール展開では V と重なるために認めがたいが，フェノール展開では V と分離するために明瞭となる。どちらもスポットはうすく小さくて，P_2 などよりも少量存在することがわかる。しかし上の四つのスポットはどの試料でもつねに存在していて，クロマトグラム上の変化はなかつた。P_3 は多くの試料では明瞭なスポットを示すが，少数の試料ではスポットが小さくなるか全く欠けていた。V も多くは明瞭な存在を示すが，2〜3 の試料では欠けていた。しかしこの二つのスポット P_3, V を欠く試料について，その消長と季節との間にはなんの関係も見出すことができなかつた。

つぎに採集直後選別して室内の日光の直射しない場所に放置乾燥したものを，30 日ごとに一部分ずつとつて試料を抽出し，クロマトグラムの変化の有無を調べた。その結果を Fig. 3 に示すが，90 日目までのものは採集直後のものと変らない。そうして 120 日目のものからは V が消失して，P_1 と G が明瞭になつてきている。この苔は耐乾性の強い種類の一つであつて，

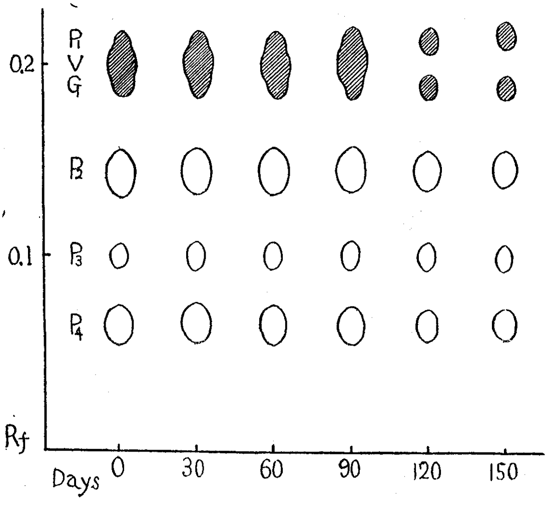

Fig. 3. Chromatogram of the sugars of the plant kept air-dried in a room (run with butanol-acetic acid-water).

相当長期間生育地で乾燥状態に置かれても，水分を得ると再び新鮮な外観をとりもどし細胞内の葉緑粒や油体ももとの状態にかえつて，生長を続けることが可能である。この実験中では乾燥した材料の一部をとつて水分を与えて観察をくりかえしたが，約100日ごろまでは変化がなく，120日を経過したところから，水分を与えると形はもとにもどるが，色に新鮮な感じがなくなり，葉細胞を検鏡すると葉緑粒や油体の形がくずれて細胞内が透明度を失い，硝酸カリウム水溶液を点加しても原形質分離をおこさない細胞の数が多くなつてきた。

上の結果からこの苔の持つ糖は種類と量がかなり安定していて変化が少いといえる。しかし，長期の乾燥によつて生命力を失うようなことになればその含有する糖には幾分の変化がおこつてくる。またスポット P_3・V の欠除は季節に応じた変化ではなく別の特別な生理的条件の変化に原因していると思う。

Summary

1. The sugars in *Bazzania pompeana* were investigated by means of paper partition chromatography.

2. On the chromatogram of the extract (Fig. 1), spots P_1, G and P_2 were identified with fructose, glucose and sucrose, respectively. Spots P_3 and P_4 showed the properties of saccharides composed of fructose and glucose (Fig. 2). Spot V was due to an obscure substance but its Rf value was similar to that of authentic sorbose.

3. There was not found any seasonal change in the chromatograms of sugars of the plant. The material kept air-dried in a room showed almost no chromotographical change for three months (Fig. 3).

参考文献

Lohmann, C. E. J.: Beih. Bot. Centralbl. **15**: 215-256 (1903). Hattori, S., Shiroya, T.: Bot. Mag. Tokyo **64**: 137-145 (1951). 都築洋次郎：糖類，岩波書店 (1954). 桑田 智：続クロマトグラフィー，広川書店 (1955). Nakahara, K.: Bot. Mag. Tokyo **68**: 81-85 (1955). Horrocks, R. H.: Nature **164**: 444 (1949).